

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-196029

⑫ Int. Cl.
 C 01 G 23/053

識別記号 庁内整理番号
 8216-4G

⑬ 公開 平成2年(1990)8月2日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 多孔質性酸化チタン微粒子及びその製造法

⑮ 特 願 平1-15543

⑯ 出 願 平1(1989)1月25日

⑰ 発明者	斎木 瞳彦	兵庫県姫路市延末81番地	山陽色素株式会社内
⑰ 発明者	松本 公人	兵庫県姫路市延末81番地	山陽色素株式会社内
⑰ 発明者	伊藤 義雄	兵庫県姫路市延末81番地	山陽色素株式会社内
⑰ 発明者	高原 耕一	兵庫県姫路市延末81番地	山陽色素株式会社内
⑰ 出願人	山陽色素株式会社	兵庫県姫路市延末81番地	
⑰ 代理人	弁理士 滝川 敏雄		

明細書

1. 発明の名称

多孔質性酸化チタン微粒子及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化チタンよりなるぼぼ球状の微粒子において、その粒子の大きさが $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内で、その粒子個々に無数の細孔を有し、かつ、粒子の比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔質性酸化チタン微粒子。
- (2) 第1項記載の多孔質性酸化チタン微粒子の製造法であつて、二塩基性又は、三塩基性又は、これ等の酸のオキシ酸の一塩又は、二塩以上を溶解した50℃以上以上の水溶液系に、四塩化チタンの水溶液を注加して、四塩化ナタニンを加水分解し、生成する水和酸化チタン～有機酸の反応混合物の粒子を200～400℃の温度域にて乾燥し、粒子内部に含まれていた有機酸及び水分の蒸発、分解ガスの逃散跡としての細孔を生成せしめることを特徴とする多孔質性酸化チタン微粒子の製造法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は多孔質性酸化チタン微粒子及びその製造法に関する。

「従来の技術及び発明が解決しようとする課題」

多孔質性微粒子の、その細孔内にAg、Cu、Zn等の金属超微粒子を担持させる方法において、多孔質性ゼオライト微粒子をイオン交換法にて、その細孔内に殺菌性、抗菌性金属のAg、Cu、Znの超微粒子を担持したものを繊維中に含有せしめ、大腸菌、ブドウ状球菌、各種カビ、水虫等の殺菌、抗菌に対応させた繊維製品が販売されている(日本経済新聞61.3.8)。

上記多孔質性ゼオライト微粒子の結晶構造は、酸に弱く、ゼオライト骨格構造を形成しているSiとAlの原子比が、概略1.0の合成ゼオライトであるA型及びX型ではpH 5.0以下の水溶液にひたすと、結晶構造の破壊が起り、SiとAlの原子比が2.4程度のY型でもpH 2.5以下では同じく破壊が起る(表面V.1. No 10、

705, 1988)。このため酸性域での Ag、Cu、Zn 等のイオン交換条件及びこれ等金属の担持効果の再現性を得ることは困難である。

酸化チタン粒子の殺菌～抗菌性素材として、又は、消臭～脱臭素材としての使用において、酸化チタン粒子を充填したガラス製セル中に、大腸菌等を含む水を通して光を当てるとき、酸化チタンの光半導体作用で、菌が死滅する(光に当ると電流が流れ、菌がショック死する)ことが知られており、これが医療、食品関係に役立つものと期待されている(化学工業日報 62.12.2)。又 Zn を含む酸化チタン粒子は、酸性ガス例えば硫化水素及びアルカリ性ガス例えばアンモニアを吸収脱臭するので、消臭～脱臭素材として広く使用されている(化学工業日報 62.4.22)。

然しながら、より効果的な殺菌～抗菌又は消臭～脱臭性酸化チタンとするには、酸化チタン粒子の単位タ当りの殺菌面積、脱臭面積を大きくすることが必要である。

本発明者等は、上記ゼオライトに代るもので酸

性域で安定で、しかも Ag、Cu、Zn 等の金属超微粒子が容易に担持する多孔質性微粒子を得べく、又担持体素材が殺菌性、脱臭性があり、かつ、単位タ当りの比表面積の大きな微粒子を得べく、酸性域において本質的に安定である酸化チタンを、多孔質性の微粒子とすべく純意研究を重ねた結果、遂にこれに成功したのである。

「課題を解決するための手段及び作用」

本発明は、酸化チタンよりなる球状の微粒子において、その粒子の大きさが $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 範囲内で、その粒子個々に無数の細孔を有し、かつ、粒子の比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔質性酸化チタン微粒子及びその製造法として、二塩基性又は、三塩基性又は、これ等の酸のオキシ酸の一塩又は、二塩以上を溶解した 50℃ 以上の水溶液系に、四塩化チタンの水溶液を注加して、四塩化チタンを加水分解し、生成する水和酸化チタン～有機酸の反応混合物の粒子を 200～400℃ の温度域にて仮焼し、粒子内部に含まれていた有機酸及び水分の蒸発、分解ガスの逃散跡としての

細孔を生成せしめることを特徴とする多孔質性酸化チタン微粒子の製造法である。

酸化チタンの微粒子の製造法に関しては、これまでに多くの文献、特許に開示されており、これ等の製造法は、

気相法による四塩化チタンの分解法で直接に酸化チタン微粒子を得る方法。

液相法による硫酸チタン又は四塩化チタンの加水分解法で、先ず水和チタン粒子を析出せしめ、これを沪過、水洗、乾燥、粉碎して、200～1000℃域の温度で仮焼して酸化チタン微粒子を得る方法。

等に代表されるも、これ等の製造方法で得られる粒子の大きさ、及び比表面積は超微粒子酸化チタンと云われているものでも、大きさにして $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ で、比表面積は $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 仮焼のもので $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ (特開昭 60-186418 号) であるが、本発明の製造法による多孔質性酸化チタン微粒子の大きさは、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 範囲においてその比表面積は $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、この

驚異的比表面積値は粒子の多孔質性によるものである。以下に、この多孔質性酸化チタン粒子の具体的な製造方法を説明する。

本発明製造法の基本は、二塩基性酸又は三塩基性酸又はこれ等のオキシ酸、例えばシニウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸等の一塩又は二塩以上の所定濃度溶液(好ましくは有機酸の合計 0.5～5.0 モルを純水 5～90L に溶かしたもの)を 50～100℃ の一定温度に加温し、これを搅拌しつつ四塩化チタンの所定濃度溶液(好ましくは四塩化チタン 0.25～2.5 モルを純水 1.0～5.0 L に溶かしたもの)を一定速度(好ましくは 5 時間以内)にて注加して、四塩化チタンを加水分解し、水和酸化チタン～有機酸の反応混合物の粒子として析出せしめ、これを沪過、水洗(好ましくは pH 5.0 になるまで)、乾燥、必要に応じてコーヒーミルにて粉碎して、後、200～400℃ の一定温度域の空気酸化雰囲気下にて一定時間仮焼することで、粒子内部に含まれていた有機酸及び水分が蒸発、

の球状として計算される比表面積が $3.5 \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のに反し、BET法による実測値では $170 \text{ m}^2/\text{g}$ の非常に大きな数値であつた。これはほぼ球状のイガクリ状粒子が多孔質的細孔を有することによる。

実施例 3

コハク酸 1.0 モルとクエン酸 1.0 モルを純水にて溶解し 7.0 ℓ とし、攪拌しつつ 100 ℃ に昇温する。これとは別に四塩化チタン 1.0 モルを純水にて溶解して 3.0 ℓ とし、これを 24 cc/分の速度にて、攪拌下の上記コハク酸、クエン酸の混合溶液に添加すると、乳白色から白色状の懸濁液となつて水和酸化チタン～コハク酸～クエン酸の反応混合物の微粒子が析出する。更にこれを 1 時間同一温度の 100 ℃ に維持して後、冷却して 50 ℃ 以下にし、水流ポンプの減圧下にある定性ガラスを使用したスッチャエギ斗に注加が通する。尚戻過に要した時間は 1.0 分と 1.0 秒前後であつた。これを更に純水にて pH 5.0 になるまで水洗戻して、水混ケーキとして取出し 70 ℃ にて乾燥する

と、粉碎を必要としない良好な粉末となる。

これをマッフル電気炉の 400 ℃ × 1 hrs. 条件で仮焼して得られる粉末を、電子顕微鏡 60000 倍率にて確認したところ大きさ $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のほぼ球状のイガクリ状粒子で、比表面積はこの大きさで計算される値が $4.7 \sim 2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのに反し、BET法での実測値では $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の非常に大きな値であつた。これは仮焼球状のイガクリ状粒子が多孔質的細孔を有することによる。

実施例 4 ~ 9

有機酸の種類及び量、四塩化チタン溶液の濃度及び加水分解温度等の差によつて生成した水和酸化チタン～有機酸の反応混合物の戻過時間、又乾燥温度及び仮焼温度差による多孔質性酸化チタン微粒子の粒子径、及び比表面積は次表の通りであつた。

以下余白

実施例	4	5	6	7	8	9
有機酸溶液						
シユウ酸(モル)	2.0	—	—	—	—	5.0
マロン酸(モル)	—	0.5	—	—	1.0	—
リンゴ酸(モル)	—	—	1.0	—	—	0.4
グリコン酸(モル)	—	—	—	2.5	0.2	—
純水(ℓ)	8.0	8.0	9.0	5.0	9.0	5.0
加水分解温度(℃)						
四塩化チタン溶液	60	90	100	100	100	80
四塩化チタン(モル)	2.0	0.25	0.5	2.5	1.0	2.0
純水(ℓ)	2.0	1.0	1.0	5.0	1.0	5.0
戻過時間(分:秒)						
乾燥温度(℃)	90	65	80	90	100	100
仮焼結果						
仮焼温度(℃)	250	200	250	400	300	350
粒子径(μm)	0.4~ 0.5	0.1~ 0.2	0.2~ 0.3	0.3~ 0.5	0.1~ 0.2	0.1~ 0.2
比表面積(m ² /g)	160	245	190	105	250	200

「発明の効果」

本発明の多孔質性酸化チタンの微粒子は多孔性

オライト微粒子と同程度の比表面積を有し、且つ酸性域で安定である。従つて酸性域において構造的に不安定な多孔質性ゼオライトに代るものであり、多くの用途が期待されるものである。

出願人 山陽色業株式会社

代理人 沢川 敏雄